

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang 1994/95

Oktober/November 1994

KOE 352 - Spektroskopi Organik

Masa : 3 jam

Jawab Sebarang LIMA soalan

Hanya LIMA jawapan pertama sahaja yang akan diperiksa.

Mula menjawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (14 muka surat).

Lampiran : Data-data spektroskopi dan Jadual anjakan kimia ^{13}C -nmr bagi benzena tertukar ganti.

1 (a). Spectrum UV bagi benzena menunjukkan tiga jalur penyerapan ia itu pada:

λ_{max} : 184 (ϵ_{max} 60,000),
204 (ϵ_{max} 7900)
256 nm (ϵ_{max} 200).

Jalur-jalur ini diketahui terbit dari peralihan $\pi - \pi^*$ di antara orbital-orbital elektron π molekul benzena.

Lukiskan ke enam-enam orbital molekul (MO) tersebut dan kaitkan peralihan-peralihan yang menerbitkan ketiga-tiga jalur penyerapan ini.

(8 markah)

(b) Penukar gantian kumpulan alkil pada gelang benzena (umpamanya kumpulan metil di dalam toluena) menyebabkan anjakan batokrom terutama pada jalur B (λ_{max} : 256 nm (benzena) kepada 261 nm (toluena)).

Beri penjelasan terhadap anjakan batokrom ini.

(6 markah)

(c) Spektrum UV-1 di bawah adalah bagi mesitil oksida, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$. Jalur terbesar adalah pada $\lambda_{\text{max}} \sim 234$ nm yang terbit dari peralihan $\pi - \pi^*$ yang dapat dilihat dengan jelas pada kepekatan rendah (9.37×10^{-5} mol liter $^{-1}$). Jalur penyerapan bagi

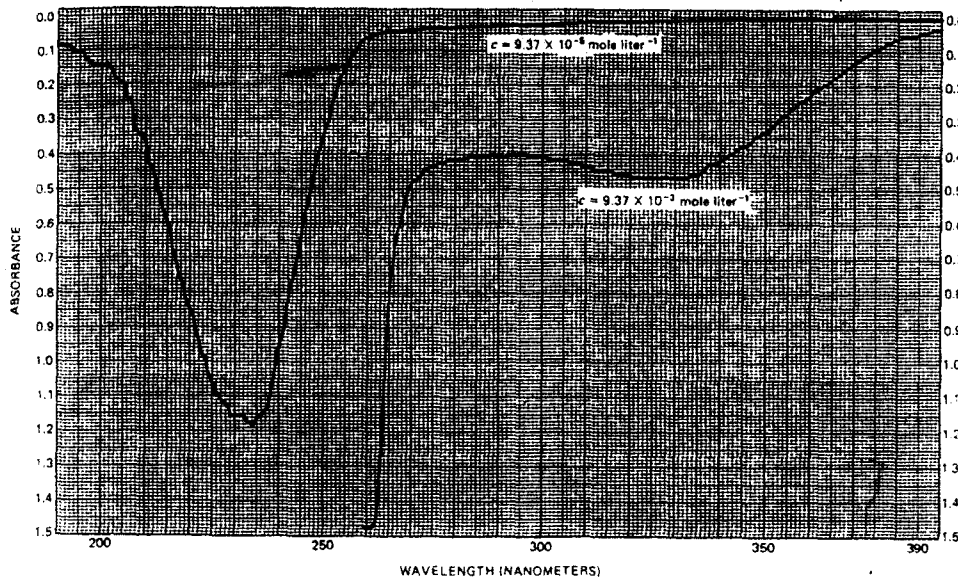
peralihan $n - \pi^*$ adalah amat lemah tetapi boleh dilihat pada kepekatan lebih tinggi ($9.37 \times 10^{-3} \text{ mol liter}^{-1}$) pada $\lambda_{\text{max}} \sim 325 \text{ nm}$.

Kirakan ϵ_{max} bagi kedua-dua jalur ini.

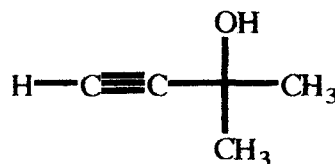
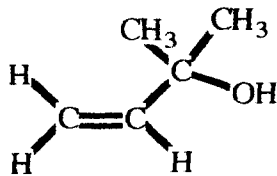
Dengan menggunakan jadual I di belakang, kirakan λ_{max} bagi molekul ini.

(6 markah)

Spektrum UV-1

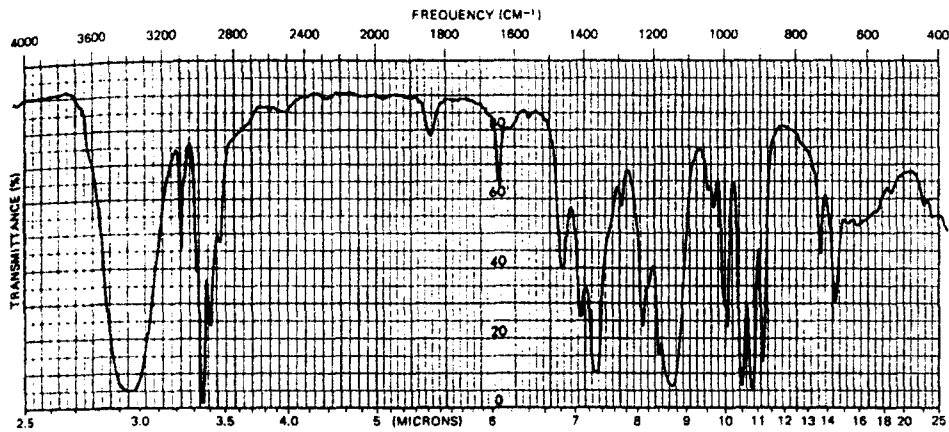


2 (a). Spektrum IR-1 dan IR-2 di sebelah (m.s. 3) adalah dari dua jenis alkohol. Kaitkan struktur-struktur berikut dengan spektrum masing-masing. Buktikan pilihan anda itu dengan menentukan, sebanyak yang boleh, jenis getaran yang menerbitkan jalur-jalur IR penting di dalam spektrum-spektrum ini.

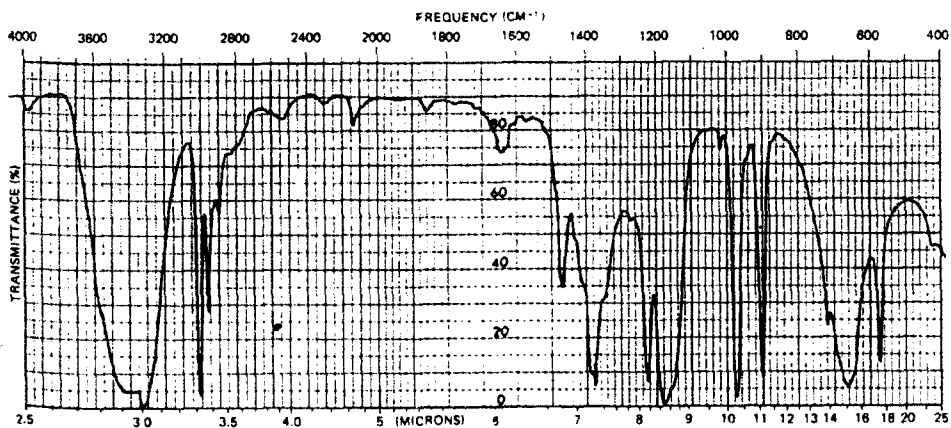


(10 markah)

Spektrum IR-1



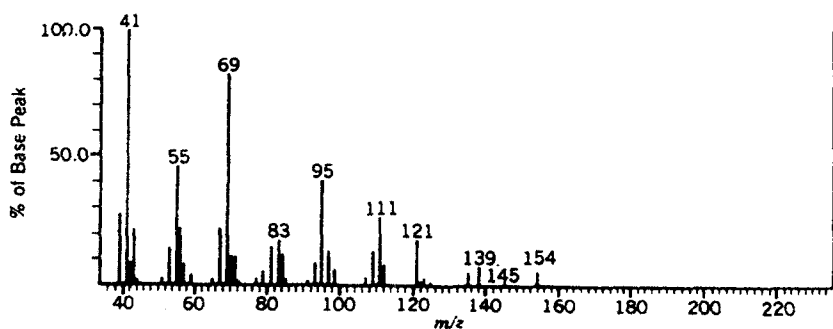
Spektrum IR-2



2(b). Di bawah adalah spektrum-spektrum bagi sitronelal (citronellal) dengan formula $C_{10}H_{18}O$. Tentukan struktur sebatian ini.

(10 markah)

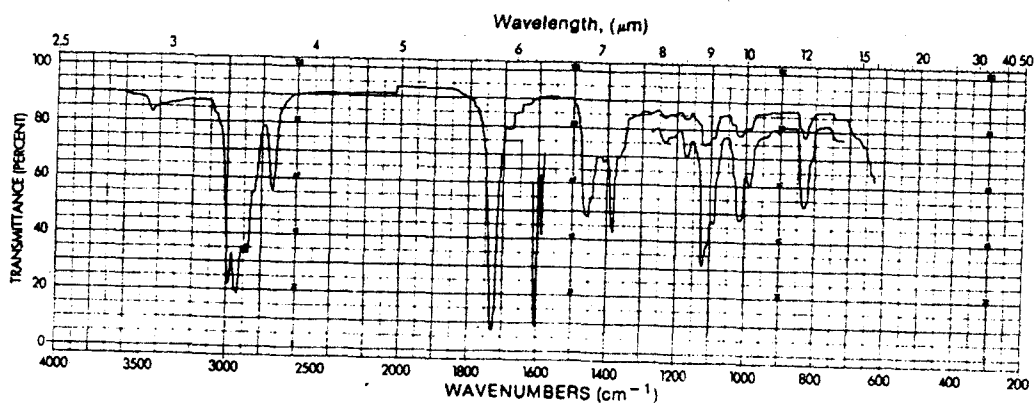
Spektrum MS-1 (soalan 2b)



Data Spektrum UV-2 (soalan 2b)

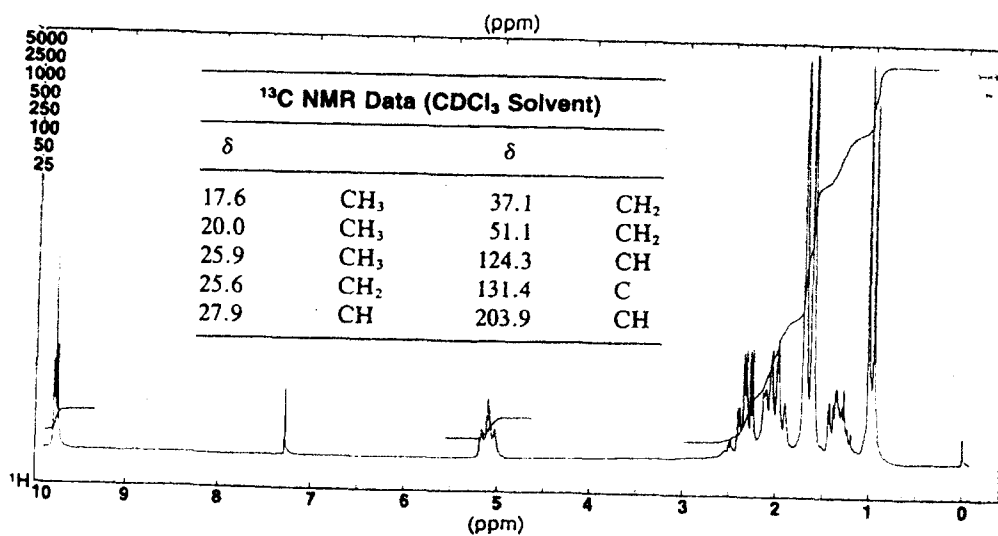
Ultraviolet Data	
$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ (nm)	ϵ_{max}
290	12

Spektrum IR-1 (soalan 2b)



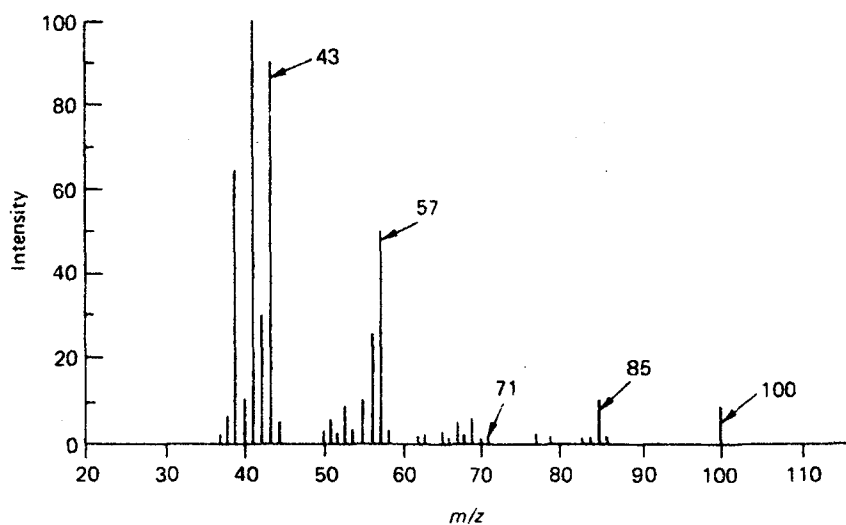
Spektrum ^1H -nmr-1 (pelarut: CDCl_3 , 100 MHz)

dan data **Spektrum ^{13}C -nmr-1** (soalan 2b)

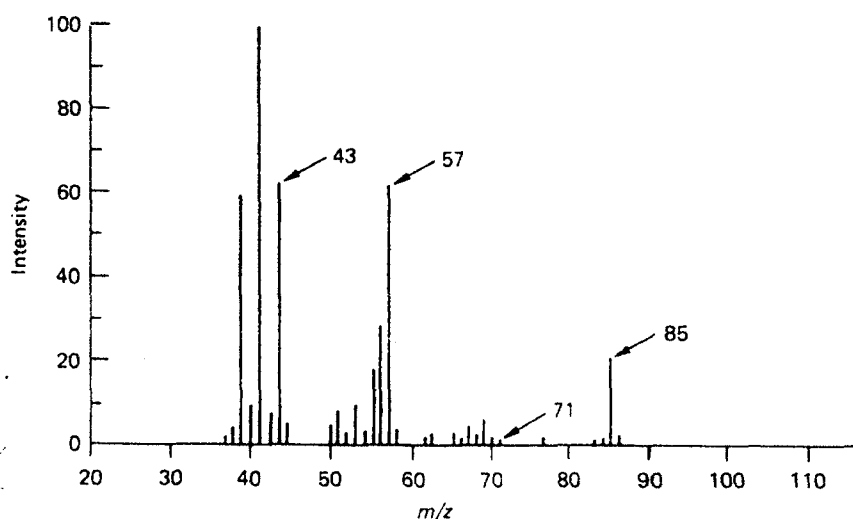


3(a). Tiga spektrum jisim di bawah (Spektrum MS-2, MS-3, MS-4) adalah untuk 2,2-dimetilpentana, 2,3-dimetilpentana dan 2,4-dimetilpentana. Tentukan struktur spektrum-spektrum jisim ini dan lukiskan ion-ion pecahan yang nombor jisimnya ternyata di dalam spektrum-spektrum tersebut. (10 markah)

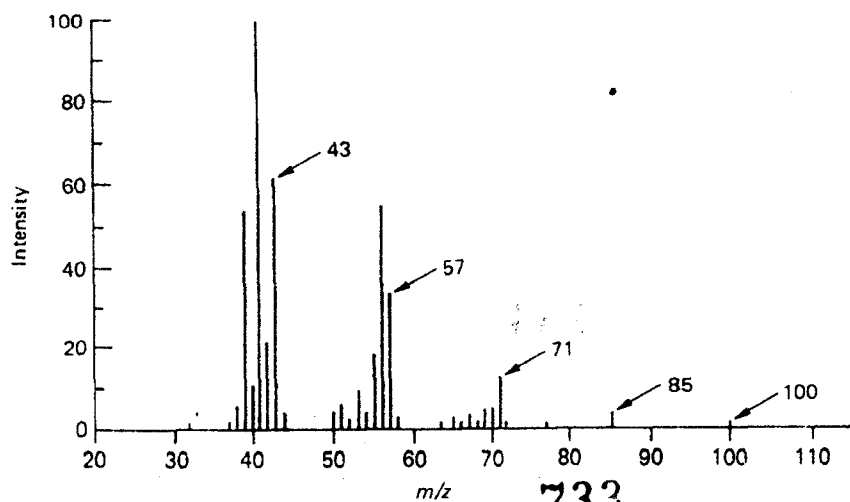
Spektrum MS-2



Spektrum MS-3



Spektrum MS-4



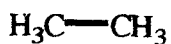
3(b). Beri penjelasan ringkas terhadap persoalan berikut:

i) Mengapa malar pengkupelan $^3J_{\text{H-H}}$ di dalam sikloheksana adalah 8-10 Hz bagi hidrogen $H_{\text{ax}} - H_{\text{ax}}$ manakala $H_{\text{eq}} - H_{\text{eq}}$ hanyalah 2-3 Hz sahaja.

H_{ax} = hidrogen pada kedudukan paksi

H_{eq} = hidrogen pada kedudukan khatulistiwa.

ii) Anjakan kimia proton di dalam sebatian-sebatian berikut adalah seperti yang ditunjukkan. Mengapa?



$$\delta = 0.9 \text{ ppm}$$



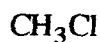
$$\delta = 5.25 \text{ ppm}$$



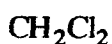
$$\delta = 1.80 \text{ ppm}$$

iii) Di dalam spektrum ^{13}C -nmr nyahterganding jalur lebar bagi aseton (CH_3COCH_3), keamatan relatif puncak pada $\delta = 29.8 \text{ ppm}$ adalah jauh lebih tinggi dari puncak pada $\delta = 206.5 \text{ ppm}$. Mengapa?

iv) Anjakan kimia karbon-13 bagi metana terklorin adalah seperti yang ditunjukkan. Mengapa?



$$\delta = 24.9 \text{ ppm}$$



$$\delta = 54.0 \text{ ppm}$$



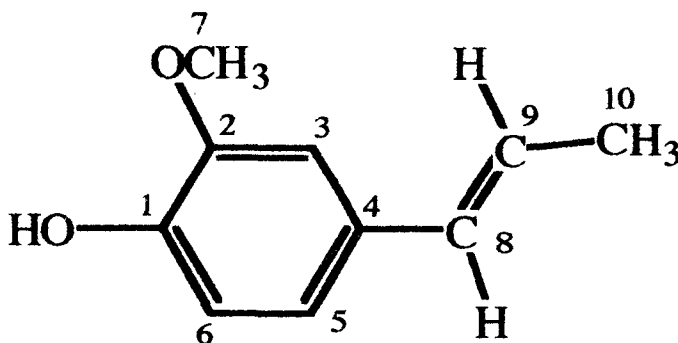
$$\delta = 77.5 \text{ ppm}$$



$$\delta = 96.5 \text{ ppm}$$

(10 markah)

4.(a) Isoeugenol mempunyai struktur seperti yang ditunjukkan di bawah. Atom-atom karbon telah dinomborkan. Padankan anjakan kimia (^{13}C -nmr) yang tersenarai di muka sebelah (m.s. 7) dengan nombor-nombor karbon ini.



δ (ppm)	δ (ppm)
18.0 (q)	122.5 (d)
55.0 (q)	130.0 (s)
107.5 (d)	131.5 (d)
114.0 (d)	144.2 (s)
119.0 (d)	146.0 (s)

(10 markah)

4(b) Tuliskan dua dari topik berikut:

- Prinsip asas spektroskopi inframerah.
- Peralatan-peralatan di dalam spektrometer inframerah.
- Penanganan sampel-sampel pepejal, cecair dan gas di dalam proses mendapatkan spektrum inframerah sesuatu sebatian.

(10 markah)

5.(a) Fenomenon anjakan kimia adalah suatu faktor utama yang membolehkan spektroskopi ^1H -nmr digunakan dengan berkesan di dalam penentuan struktur sebatian-sebatian organik. Terangkan secara mendalam fenomena anjakan kimia ini dan faktor-faktor yang mempengaruhinya.

(8 markah)

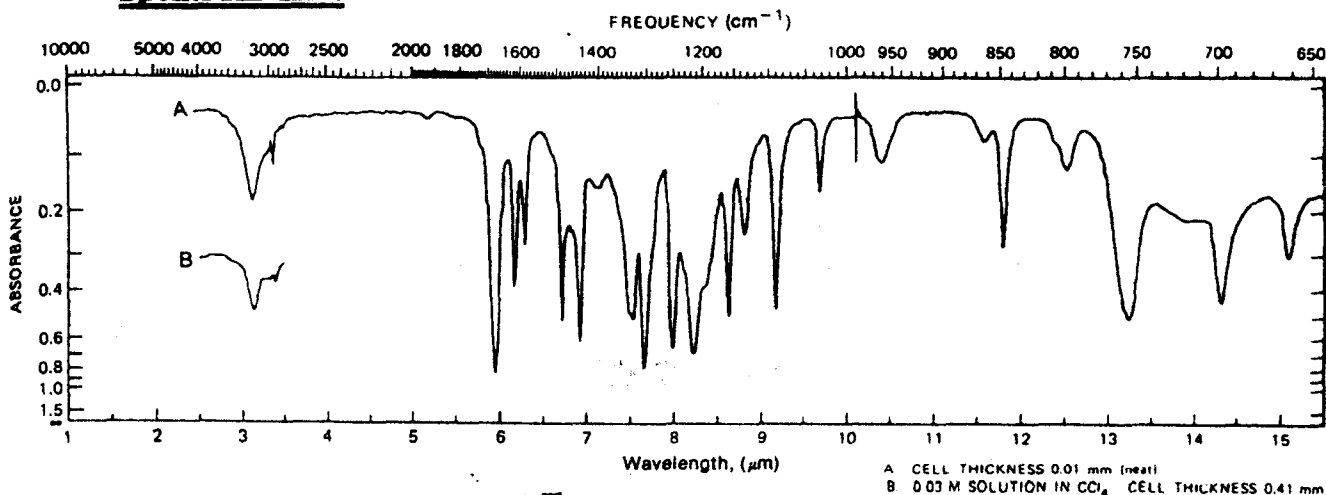
(b)Jelaskan kesan nukleus Overhauser atau NOE.

(4 markah)

(c) Spektrum-spektrum berikut adalah bagi suatu sebatian dengan formula molekul $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Tentukan strukturnya.

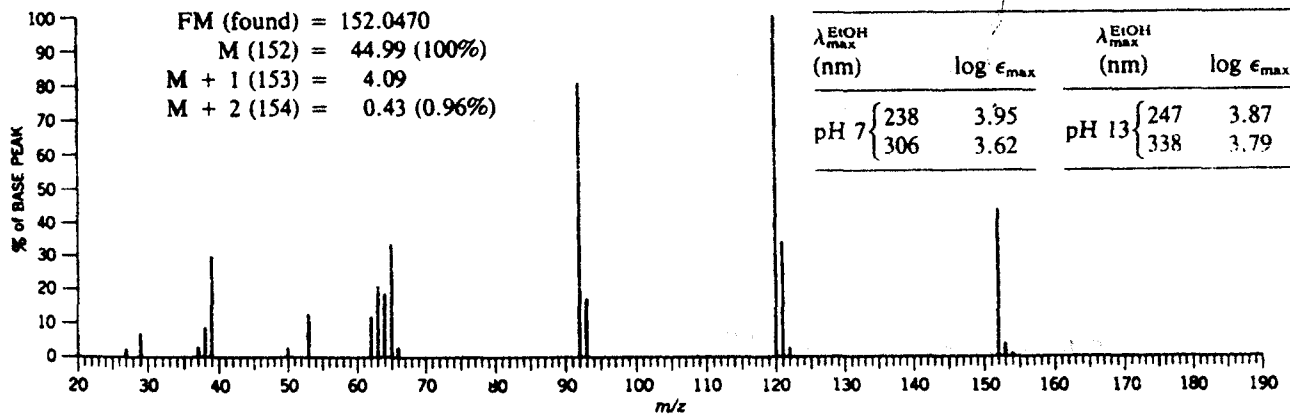
(8 markah)

Spektrum IR-4



Spektrum MS-5 dan Data Spektrum UV - 3

MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)

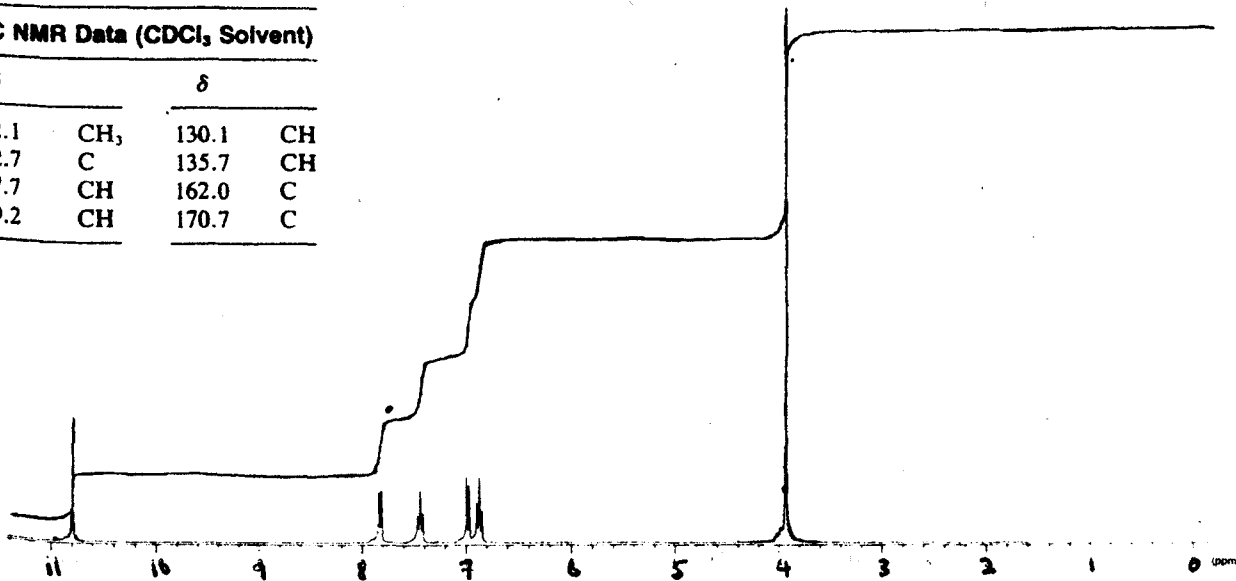


Spektrum ^1H -nmr - 2 dan Data Spektrum ^{13}C -nmr - 2

^1H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl_3 , 300 MHz)

^{13}C NMR Data (CDCl_3 Solvent)

δ		δ	
52.1	CH_3	130.1	CH
112.7	C	135.7	CH
117.7	CH	162.0	C
119.2	CH	170.7	C

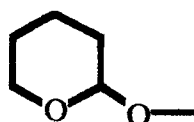
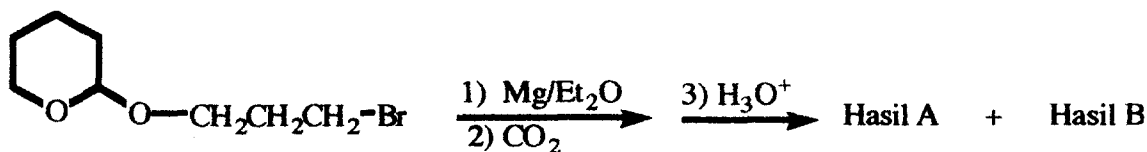


6(a). Spektrum-spektrum ^1H -nmr bagi beberapa isomer $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ diringkaskan di bawah. Tentukan struktur setiap spektrum itu. Beri penjelasan terhadap jawapan anda.

- δ (ppm): 1.0 (s, 6H); 3.4 (s, 4H)
- δ (ppm): 1.0 (t, 6H); 2.4 (q, 4H)
- δ (ppm): 0.9 (d, 6H); 1.5 (m, 1H); 1.85 (t, 2H); 5.3 (t, 1H)
- δ (ppm): 1.0 (s, 9H); 5.3 (s, 1H)
- δ (ppm): 1.0 (d, 6H); 1.75 (m, 1H); 3.95 (d, 2H); 4.7 (q, 1H)

(10 markah)

6. (b) Tindak balas Grignard berikut di dapati memberikan dua hasil apabila bahan perantaraannya di olah dengan asid. Melalui kaedah spektroskopi, Hasil A adalah suatu asid hidroksi manakala spektrum-spektrum untuk Hasil B dinyatakan di bawah. Sila ramalkan struktur-struktur Hasil A dan Hasil B.



adalah suatu kumpulan pelindung

Hasil A : Suatu asid hidroksi dengan formula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$

Hasil B:

UV-nampak (λ_{max} nm (ϵ)): tiada penyerapan melebihi 200 nm.

IR (cm^{-1}): 2916 (w), 1771 (s), 1377 (m), 1168 (s), 1036 (m), 991 (m), 930 (m),

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 2.0 (m), 2.3 (t), 4.4 (t).

$^{13}\text{C-nmr}$ (δ ppm): 22.3 (t), 27.8 (t), 68.8 (t), 178.1 (s).

Spektroskopi Jisim (m/z): 27 (35%), 28 (100%), 29 (35%), 41 (38%), 42 (78%), 43 (22%), 56 (25%), 86 (18%).

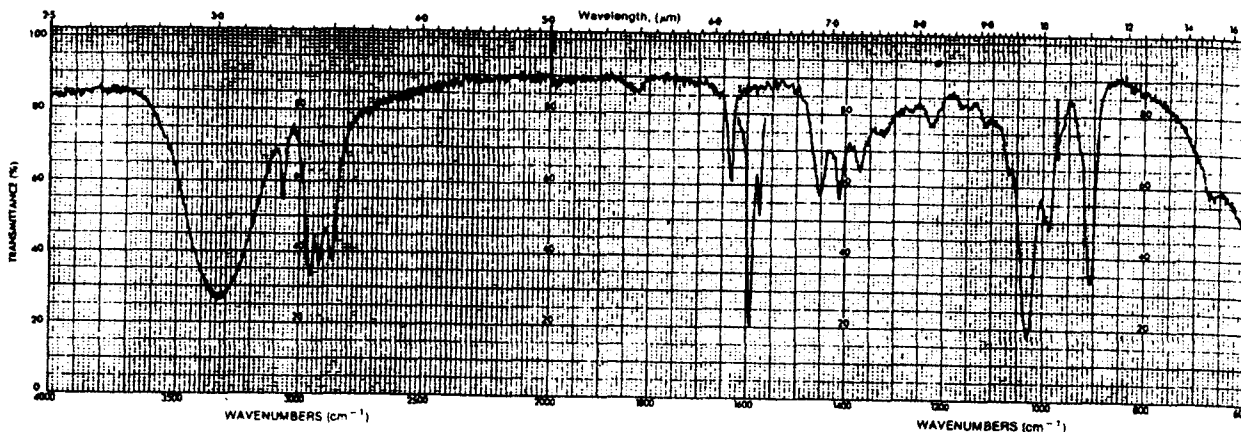
(10 markah)

7. Tentukan struktur sebatian sebatian D dan E berdasarkan spektrum-spektrum mereka yang ditunjukkan seperti berikut:

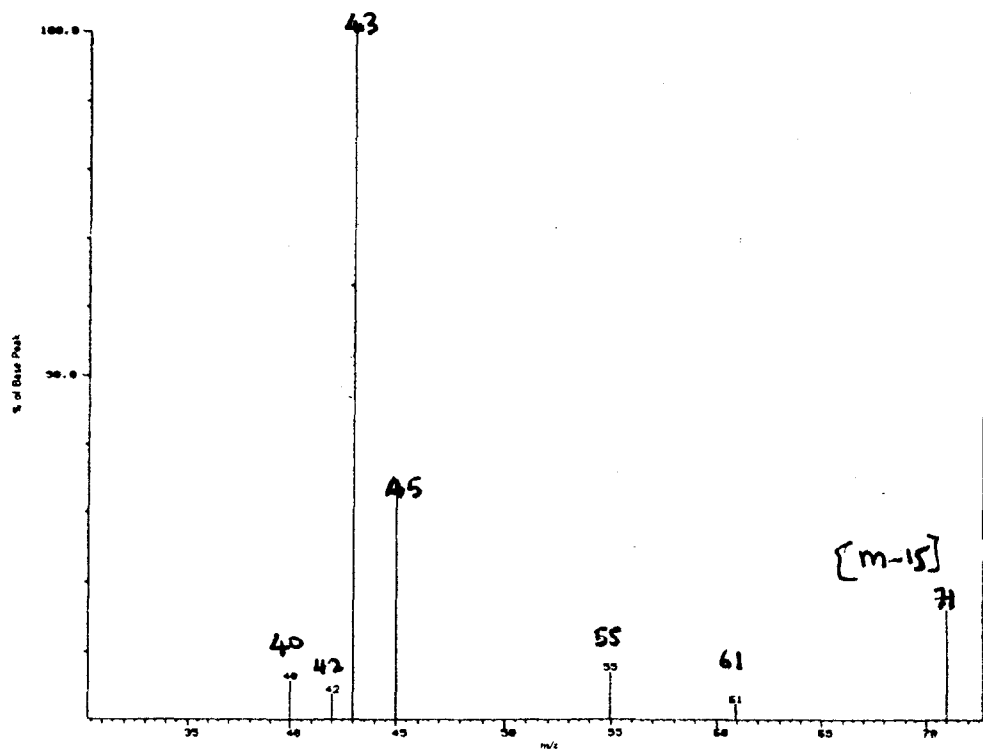
Spektrum-spektrum bagi sebatian D.

(10 markah)

Spektrum IR-5

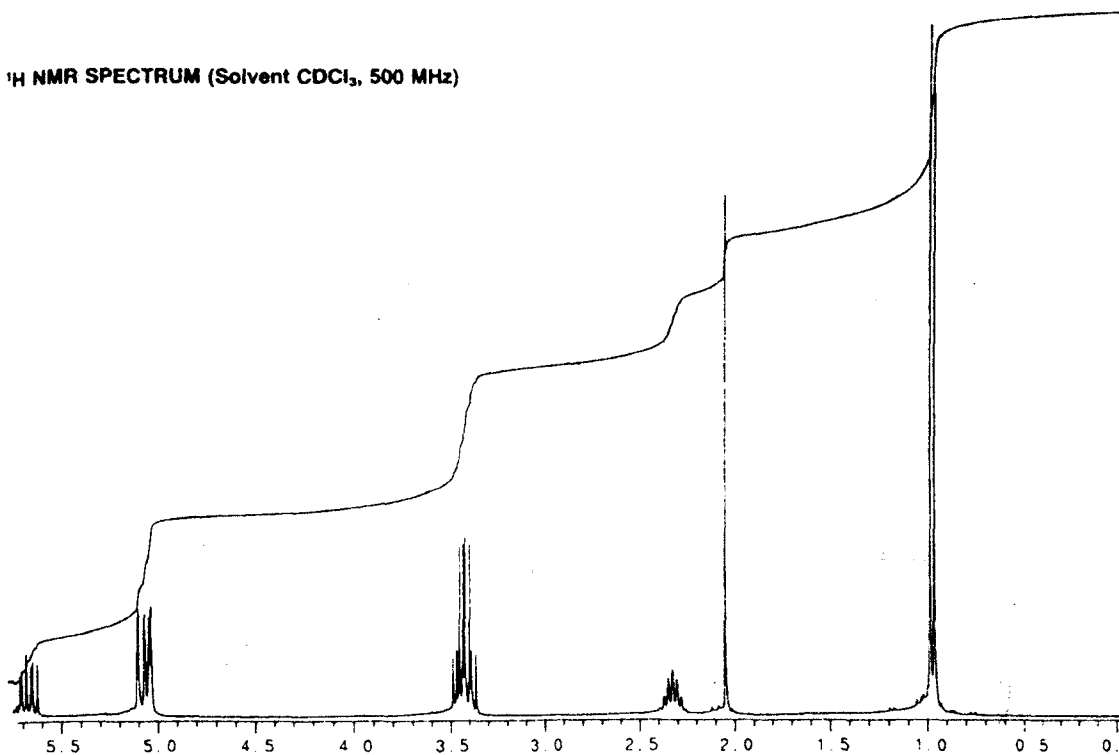


Spectrum MS-6 (soalan 7a)

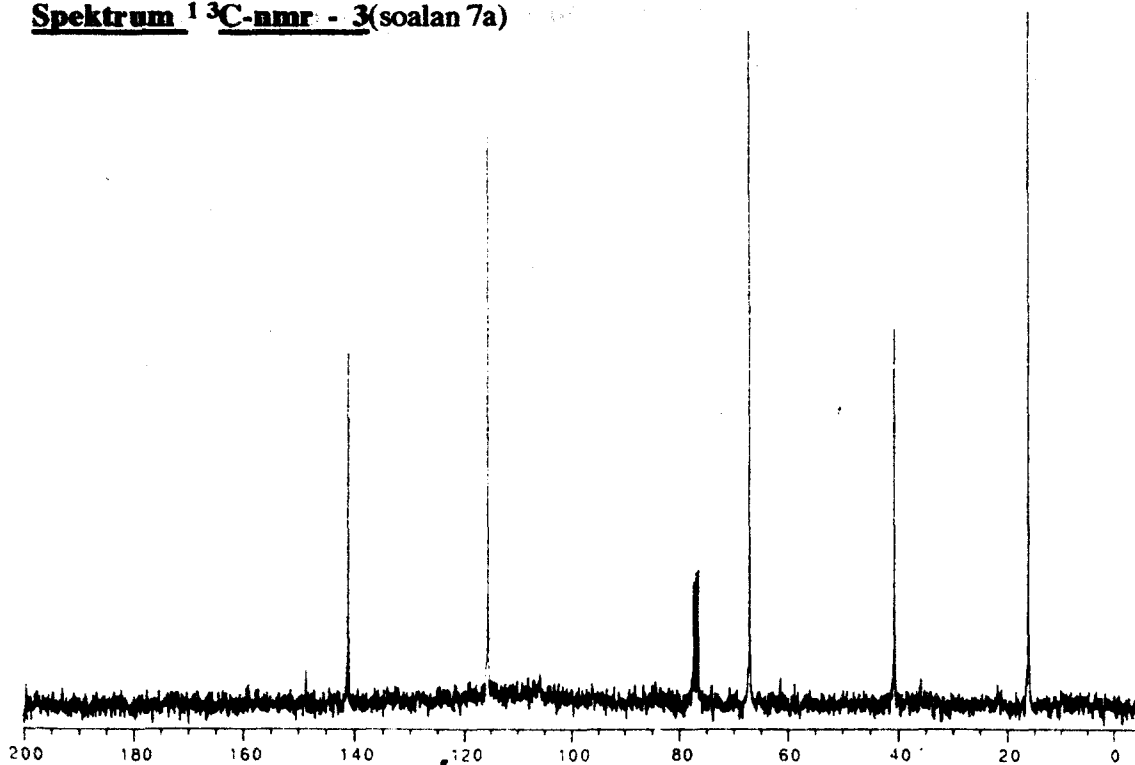


Spektrum ^1H -nmr - 3 (soalan 7a)

^1H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl_3 , 500 MHz)



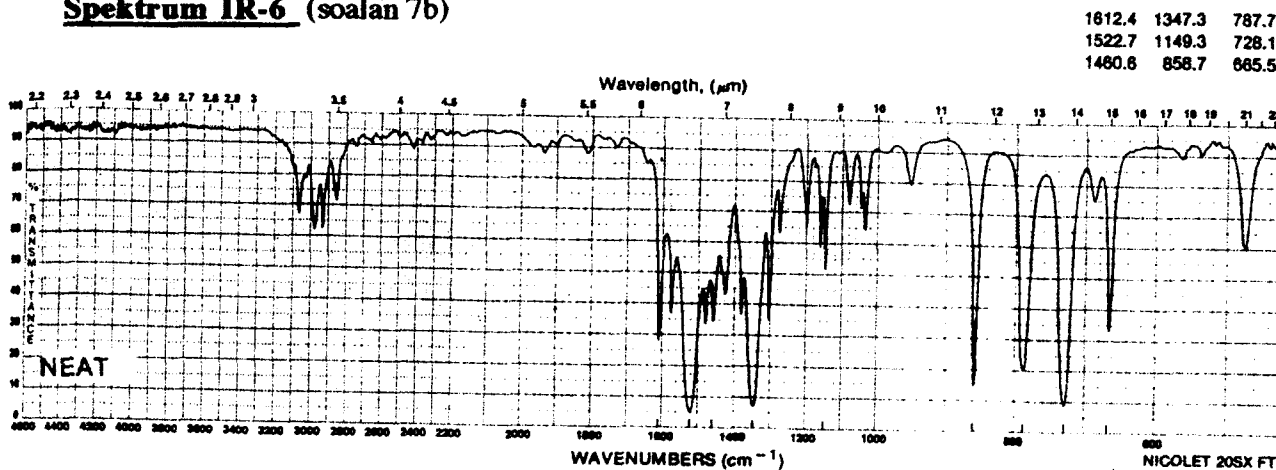
Spektrum ^{13}C -nmr - 3(soalan 7a)



(b) Spektrum-spektrum bagi sebatian E.

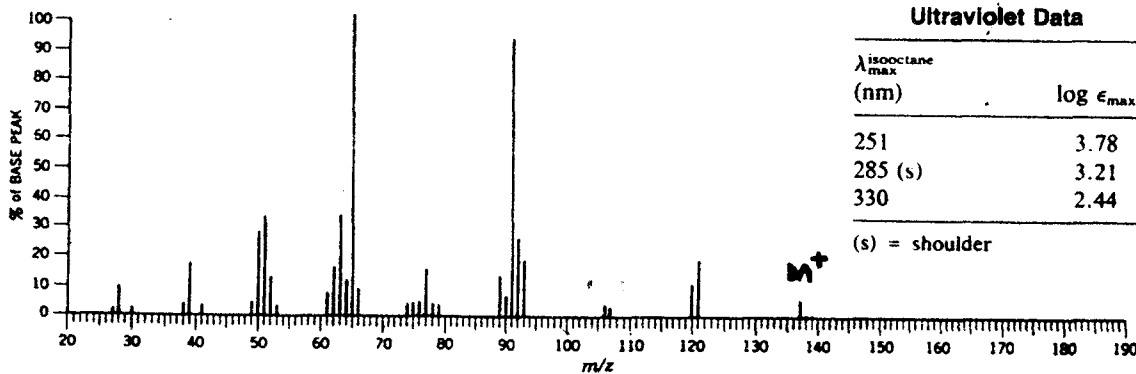
(10 markah)

Spektrum IR-6 (soalan 7b)



Spectrum MS-7 (soalan 7b) dan data Spektrum UV-4

MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)



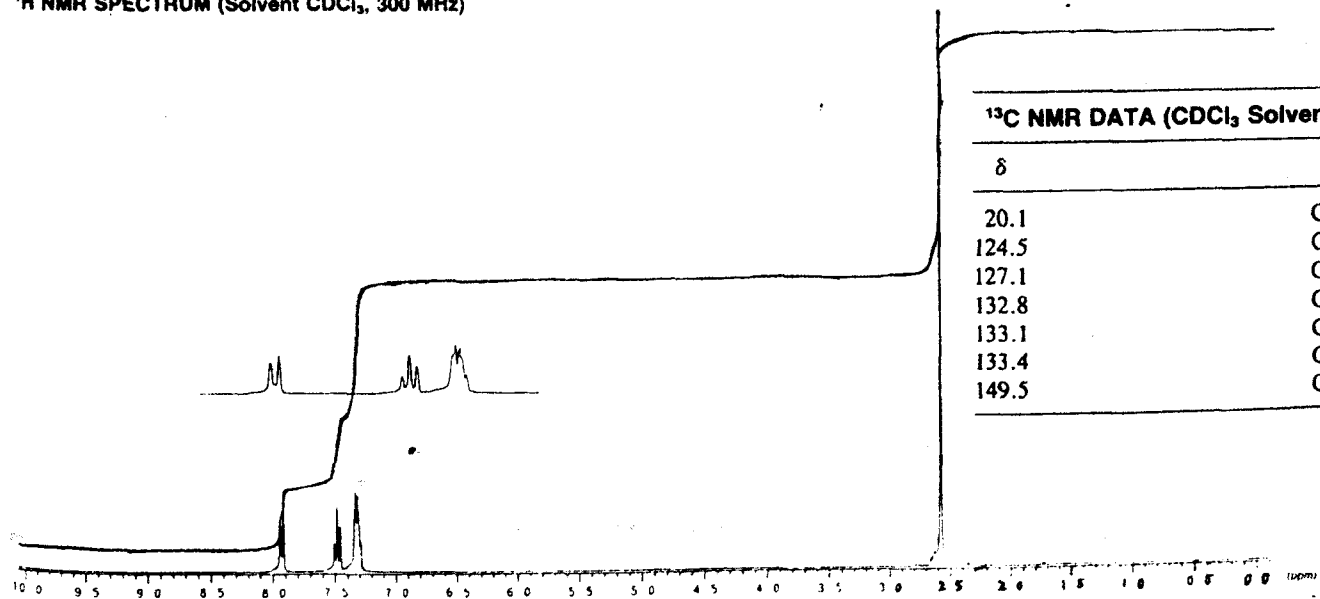
Ultraviolet Data

λ_{max} (nm)	$\log \epsilon_{\text{max}}$
251	3.78
285 (s)	3.21
330	2.44

(s) = shoulder

Spektrum ^1H -nmr - 4 (soalan 7b) dan data Spektrum ^{13}C -nmr-4 (soalan 7b)

^1H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl_3 , 300 MHz)



***** Tamat KOE 352: Spektroskopi Organik *****

KOE 352 - Spektroskopi Organik

$^1\text{H NMR}$	δ (ppm)
RCH_3	0.9
R_2CH_2	1.3
R_3CH	1.5
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.6 - 5.9
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.0 - 3.0
$\text{Ar}-\text{H}$	6.0 - 8.5
$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	2.2 - 3.0
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.7
$\text{H}-\text{C}-\text{F}$	4.0 - 4.5
$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	3.0 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$	2.5 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{I}$	2.0 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{OH}$	3.4 - 4.0
$\text{H}-\text{C}-\text{OR}$	3.3 - 4.0
$\text{RCOO}-\text{C}-\text{H}$	3.7 - 4.1
$\text{H}-\text{C}-\text{COOR}$	2.0 - 2.2
$\text{H}-\text{C}-\text{COOH}$	2.0 - 2.6
$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	2.0 - 2.7
$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 - 10.0
$\text{R}-\text{OH}$	1.0 - 5.5
$\text{Ar}-\text{OH}$	4.0 - 12.0
$\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	15 - 17
RCOOH	10.5 - 12.0
RNH_2	1.0 - 5.0

Penyerapan Inframerah	cm^{-1}
$=\text{C}-\text{H}$	3020 - 3080 (m)
$=\text{C}-\text{H}$	675 - 1000
$\text{C}=\text{C}$	1640 - 1680
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300
$\equiv\text{C}-\text{H}$	600 - 700
$\text{C}\equiv\text{C}$	2100 - 2260
$\text{Ar}-\text{H}$	3000 - 3100
$\text{Ar}-\text{H}$	675 - 870
$\text{C}=\text{C}$	1500 - 1600
$\text{O}-\text{H}$	3610 - 3640
$\text{O}-\text{H}$	3200 - 3600 (lebar)
$\text{C}-\text{O}$	1080 - 1300
$\text{C}=\text{O}$	1690 - 1760 (s)
$\text{O}-\text{H}$	2500 - 3000 (lebar)
$\text{C}-\text{O}$	1080 - 1300
$\text{C}=\text{O}$	1690 - 1760
$\text{N}-\text{H}$	3300 - 3500
$\text{C}-\text{N}$	1180 - 1360
$-\text{NO}_2$	1515 - 1560
	1345 - 1385

$^{13}\text{C NMR}$	δ (ppm)
$\text{C}-\text{I}$	0 - 40
$\text{C}-\text{Br}$	25 - 65
$\text{C}-\text{Cl}$	35 - 80
$-\text{CH}_3$	8 - 30
$-\text{CH}_2-$	15 - 55
$-\text{CH}-$	20 - 60
$\equiv\text{C}$	65 - 85
$=\text{C}$	100 - 150
$\text{C}-\text{O}$	40 - 80
$\text{C}=\text{O}$	170 - 210
$\text{C}(\text{Ar})$	110 - 160
$\text{C}-\text{N}$	30 - 65
$\text{C}\equiv\text{N}$	110 - 125

Perkiraan λ_{max} bagi diena konjugat

	nm
Nilai asas bagi diena homoanular	253
Nilai asas bagi diena heteroanular atau diena rantai terbuka	214
Tambahan untuk:	
$\text{C}=\text{C}$ tambahan berkonjugat	+ 30
penukar ganti alkil atau baki gelang	+ 5
$\text{C}=\text{C}$ eksosiklik	+ 5
penukar ganti berkutub:	
$-\text{OAc}$	+ 0
$-\text{OR}$	+ 6
$-\text{SR}$	+ 30
$-\text{Cl}, -\text{Br}$	+ 5
$-\text{NR}_2$	+ 60

Berat Atom Tepat

H	=	1.00794
C	=	12.01115
N	=	14.0067
O	=	15.9994
F	=	18.9984
Cl	=	35.4527
Br	=	79.9094
I	=	126.9045
Si	=	28.0855
P	=	30.9738
S	=	32.066

Perkiraan λ_{max} bagi enon (karbonil taktepu)

Nilai-nilai asas bagi :	nm
keton α, β -taktepu asiklik	215
keton α, β -taktepu gelang enam	215
keton α, β -taktepu gelang lima	202
aldehid α, β -taktepu	210
asid karboksilik α, β -taktepu	195
ester α, β -taktepu	195

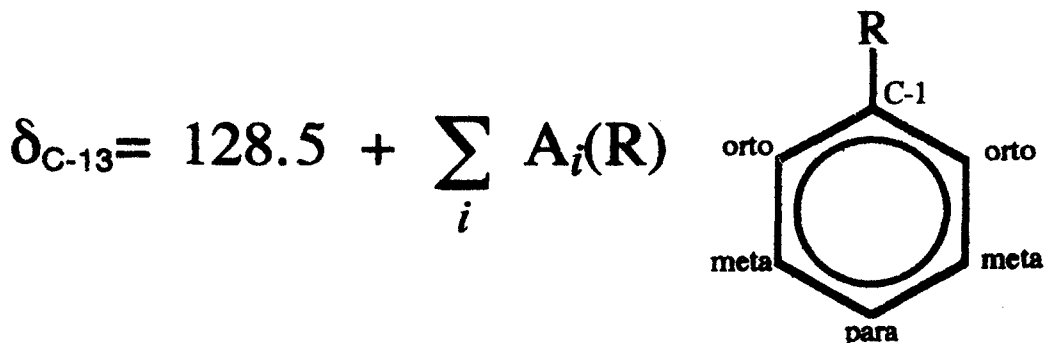
Tambahan bagi:

$\text{C}=\text{C}$ tambahan berkonjugat	+ 30
diena konjugat homoanular	+ 39
$\text{C}=\text{C}$ eksosiklik	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18

Penukar ganti berkutub:

$-\text{OH}$ pada kedudukan:	α	+ 35
	β	+ 30
	δ	+ 50
$-\text{OAc}$ pada kedudukan:	α, β, δ	+ 6
$-\text{OR}$ pada kedudukan:	α	+ 35
	β	+ 30
	γ	+ 17
	δ	+ 31
$-\text{Cl}$ pada kedudukan:	α	+ 15
	β	+ 12
$-\text{Br}$ pada kedudukan:	α	+ 25
	β	+ 30
$-\text{NR}_2$ pada kedudukan:	β	+ 95

PERKIRAAN ANJAKAN KIMIA BAGI BENZENA DAN TERBITAN



R	A _i			
	C-1	orto	meta	para
H	0	0	0	0
CH ₃	+9.3	+0.8	0	-2.9
CH ₂ CH ₃	+15.6	-0.4	0	-2.6
CH(CH ₃) ₂	+20.2	-2.5	+0.1	-2.4
C(CH ₃) ₃	+22.4	-3.1	-0.1	-2.9
CF ₃	-9.0	-2.2	+0.3	+3.2
C ₆ H ₅	+13	-1	+0.4	-1
CH=CH ₂	+9.5	-2.0	+0.2	-0.5
C≡CH	-6.1	+3.8	+0.4	-0.2
CH ₂ -OH	+12	-1	0	-1
COOH	+2.1	+1.5	0	+5.1
COO-	+8	+1	0	+3
COOCH ₃	+2.1	+1.1	+0.1	+4.5
COCl	+5	+3	+1	+7
CHO	+8.6	+1.3	+0.6	+5.5
COCH ₃	+9.1	+0.1	0	+4.2
COCF ₃	-5.6	+1.8	+0.7	+6.7
COC ₆ H ₅	+9.4	+1.7	-0.2	+3.6
CN	-15.4	+3.6	+0.6	+3.9
OH	+26.9	-12.7	+1.4	-7.3
OCH ₃	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7
OCOCH ₃	+23	-6	+1	-2
OC ₆ H ₅	+29	-9	+2	-5
NH ₂	+18	-13.3	+0.9	-9.8
N(CH ₃) ₂	+23	-16	+1	-12
N(C ₆ H ₅) ₂	+19	-4	+1	-6
NHCOCH ₃	+11	-10	0	-6
NO ₂	+20.0	-4.8	+0.9	+5.8
NCO	+5.7	-3.6	+1.2	-2.8
F	+34.8	-12.9	+1.4	-4.5
Cl	+6.2	+0.4	+1.3	-1.9
Br	-5.5	+3.4	+1.7	-1.6
I	-32	+10	+3	+1